



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 41 03 965 C 1

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 22 B 1/10
C 22 B 11/00

②1 Aktenzeichen: P 41 03 965.3-24
②2 Anmeldetag: 9. 2. 91
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 4. 92

DE 41 03 965 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:

Fitting, Arno, Dr., 6392 Neu-Anspach, DE; Hirsch,
Martin, 6382 Friedrichsdorf, DE; Kofalck,
Hans-Hermann, 6234 Hattersheim, DE; Peinemann,
Bodo, 6000 Frankfurt, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 26 24 302 C2
Z.: Journal of the South African Institute of Mining
and Metallurgy, Mai 1986, S. 153-160;

⑤4 Verfahren zum Rösten von refraktären Golderzen

⑤7 Refraktäre Golderze werden mittels sauerstoffhaltiger
Gase in einer zirkulierenden Wirbelschicht bei Temperaturen
von 500 bis 750°C geröstet. Die Temperatur im unteren Teil
der Wirbelschicht im Reaktor wird 4 bis 30°C höher
eingestellt als im oberen Teil der Wirbelschicht, und das
Fluidisierungsgas wird mit einer Geschwindigkeit von 30 bis
200 m/sec in den Reaktor eingeleitet.

DE 41 03 965 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Rösten von refraktären Golderzen mittels sauerstoffhaltiger Gase in einer Wirbelschicht.

Refraktäre Golderze sind solche Erze, die sich nicht direkt mit NaCN laugen lassen und als Gold-Träger Pyrite, Arsenopyrite oder Pyrite mit mehr oder weniger organischem Kohlenstoff haben. Für solche Materialien ist vor der Cyanidlaugung eine möglichst vollständige Oxidation des Schwefel- und Kohlenstoffgehaltes erforderlich. Diese Oxidation erfolgte in der Vergangenheit hauptsächlich durch Röstung. Zur Entfernung des bei der Röstung entstandenen SO_2 aus dem Abgas der Röstung ist jedoch die Produktion von Schwefelsäure erforderlich. Häufig ist jedoch der Grubenstandort so ungünstig, daß die erzeugte Schwefelsäure eher ein Ballast ist. Außerdem erfolgte durch das Rösten zum Teil ein Blockieren der Partikelporen durch rekristallisierte Eisenoxide, so daß das Gold-Ausbringen verschlechtert wurde.

Deshalb erfolgte die Oxidation in letzter Zeit zunehmend durch andere Verfahren, wie Druckoxidation in Autoklaven, bakterielle Laugung oder Oxidation durch Salpetersäure oder Chlor. Der entscheidende Unterschied zur Röstung besteht darin, daß bei diesen Verfahren der vorlaufende Schwefel direkt als Schwefelsäure bzw. Eisensulfat anfällt und vor der Cyanidlaugung mit CaCO_3 und CaO neutralisiert werden muß. Diese Verfahren sind zum Teil wesentlich teurer als die Röstung.

Aus "Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy", Band 86, Nr. 5, Mai 1986, Seiten 157–160, ist es bekannt, das Flotationskonzentrat von goldhaltigen Pyriten in einer Wirbelschicht zu rösten oder zu pyrolysieren. Die Pyrolyse erfolgt in einer mit Stickstoff als Fluidisierungsgas betriebenen Wirbelschicht, die durch elektrische Widerstandsheizung auf 700 bis 800°C erhitzt wird. Der Reaktor besteht aus zwei konzentrisch zueinander angeordneten Rohren, wobei das Material in den Ringraum chargiert wird, nach unten sinkt, im inneren Rohr nach oben befördert wird und zum Teil wieder in den äußeren Ringraum zurückfällt. Der abdestillierte Schwefel wird kondensiert. Das Endprodukt der Pyrolyse ist jedoch nur FeS. Außerdem ist teure elektrische Energie zur Erzeugung der notwendigen Reaktionswärme erforderlich.

Aus der DE-PS 26 24 302 ist es bekannt, sulfidische Erze oder Erzkonzentrate bei Temperaturen zwischen 450 und 1200°C in einer zirkulierenden Wirbelschicht unter Zufuhr sauerstoffhaltiger Fluidisierungsgase zu rösten. Aus dem Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht wird Feststoff entnommen und in einem separaten Wirbelkühler abgekühlt. Ein Teil des abgekühlten Feststoffes wird in den Reaktor zurückgeführt. Die erwärmte Fluidisierungsluft aus dem Wirbelkühler wird als Sekundärluft in den Reaktor eingeleitet. Dieses Verfahren macht keine Angaben zur Röstung von refraktären Golderzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Röstung von refraktären Golderzen zu schaffen, das ein optimales Produkt für die Cyanidlaugung ergibt, und das — falls erforderlich — die Herstellung von Schwefelsäure vermeiden kann.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß die Golderze in einer zirkulierenden Wirbelschicht bei Temperaturen von 500 bis 750°C geröstet werden, die Temperatur im unteren Teil der Wirbelschicht im Reaktor 4 bis 30°C höher eingestellt wird als

im oberen Teil der Wirbelschicht, und das Fluidisierungsgas mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 200 m/sec in den Reaktor eingeleitet wird.

Als refraktäre Golderze können sowohl Erze als auch Konzentrate eingesetzt werden. Als sauerstoffhaltige Gase können Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft verwendet werden. Die zirkulierende Wirbelschicht besteht aus dem Wirbelschichtreaktor, dem Rückführzyklon und der Rückführleitung für den im Rückführzyklon abgeschiedenen Feststoff. Der Ausdrück "Rückführzyklon" beinhaltet einen Rückführzyklon oder mehrere gasseitig parallelgeschaltete Rückführzyklone. Das bei der Erfindung angewendete Wirbelschichtprinzip zeichnet sich dadurch aus, daß — im Unterschied zur "klassischen" Wirbelschicht, bei der eine dichte Phase durch einen deutlichen Dichtesprung von dem darüber befindlichen Gasraum getrennt ist — Verteilungszustände ohne definierte Grenzschicht im Wirbelschichtreaktor vorliegen. Ein Dichtesprung zwischen dichter Phase und darüber befindlichem Staubraum ist nicht existent, jedoch nimmt innerhalb des Reaktors die Feststoffkonzentration von unten nach oben ständig ab. Bei der Definition der Betriebsbedingungen über die Kennzahlen von Froude und Archimedes ergeben sich die Bereiche:

$$0,1 \leq 3/4 \cdot \text{Fr}^2 \cdot \frac{g}{k-g} \leq 10,$$

bzw.

$$0,01 \leq \text{Ar} \leq 100,$$

wobei

$$\text{Ar} = \frac{d_k^3 \cdot g \cdot (k-g)}{g \cdot \eta^2}$$

und

$$\text{Fr}^2 = \frac{u^2}{g \cdot d_k}$$

sind.

Es bedeuten:

u die relative Gasgeschwindigkeit in m/sec

Ar die Archimedes-Zahl

Fr die Froude-Zahl

g die Dichte des Gases in kg/m^3

k die Dichte des Feststoffteilchens in kg/m^3

d_k den Durchmesser des kugelförmigen Teilchens in m,

die kinematische Zähigkeit in m^2/sec

g die Gravitationskonstante in m/sec^2 .

Die aus dem Wirbelschichtreaktor ausgetragene Suspension wird in den Rückführzyklon der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet, dort weitgehend von Feststoff befreit, und der abgeschiedene Feststoff in den Wirbelschichtreaktor derart zurückgeleitet, daß innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht der stündliche Feststoffumlauf mindestens das Fünffache des im Wirbelschichtreaktor befindlichen Feststoffgewichtes beträgt. Die Temperatur im Wirbelschichtreaktor wird auf einen konstanten Wert innerhalb des angegebenen Bereiches

eingestellt, wobei jedoch die Temperatur im unteren Teil der Wirbelschicht um den angegebenen Betrag höher ist als im oberen Teil der Wirbelschicht. Die höhere Temperatur im unteren Bereich der Wirbelschicht wird dadurch erreicht, daß das Erz in einer bestimmten Höhe über dem Boden zugegeben wird, die mindestens 1 m beträgt. Dadurch wird unterhalb der Zugabestelle eine sauerstoffreichere Atmosphäre eingestellt, in der Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 oxidiert wird. Das Fe_2O_3 gelangt in den oberen Teil der Wirbelschicht, der eine sauerstoffärmere Atmosphäre hat, wird dort teilweise zu Fe_3O_4 reduziert, gelangt wieder in den unteren Teil und wird dort wieder oxidiert. Durch die Oxidation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 wird ein Teil der für das Verfahren erforderlichen Wärmemenge gedeckt. Der Sauerstoffgehalt des eingeleiteten Gases wird auf einen nahe-stöchiometrischen Wert, bezogen auf den Gehalt des Materials an Schwefel und Kohlenstoff, eingestellt. Der Temperaturunterschied zwischen dem unteren und oberen Teil der Wirbelschicht ist ein zuverlässiges Maß für das Verhältnis von Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 im ausgetragenen Röstgut. Das für die Cyanidlaugung optimale Verhältnis von Magnetit zu Hämatit wird durch entsprechende Einstellung der Temperaturdifferenz im Reaktor für das jeweilige Einsatzmaterial erzielt, wobei die Temperaturdifferenz durch den Sauerstoffgehalt der eingeleiteten Gase eingestellt wird. Die Geschwindigkeit des Fluidisierungsgases von 30 bis 200 m/sec ist die Austrittsgeschwindigkeit des Fluidisierungsgases an den Öffnungen des Anströmbodens in den Reaktor. Wenn der Heizwert des Erzes gering ist, kann auch das Fluidisierungsgas oder ein Teilstrom des Fluidisierungsgases durch indirekten Wärmeaustausch vorgewärmt werden. Diese Vorwärmung kann mit dem Abgas der zirkulierenden Wirbelschicht oder mit dem ausgetragenen Feststoff erfolgen. Bei geringem Heizwert des Erzes kann auch direkt vorgewärmtes Sekundärgas oberhalb des Anströmbodens in den Reaktor eingeleitet werden, wobei die Vorwärmung in einem separaten Wirbelkühler mit klassischer Wirbelschicht erfolgt. In diesen Wirbelkühler wird das heiße Röstgut ausgetragen und mit sauerstoffhaltigem Fluidisierungsgas gekühlt. Das dabei erwärmte sauerstoffhaltige Fluidisierungsgas wird als Sekundärgas in den Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht eingeleitet. Gleichzeitig können in dem Wirbelschichtkühler noch Kühlflächen angeordnet sein, durch die das Fluidisierungsgas für die zirkulierende Wirbelschicht geleitet wird und dabei vorgewärmt wird. Wenn ein Konzentrat mit relativ hohem Schwefel- und/oder Kohlenstoffgehalt in die zirkulierende Wirbelschicht eingesetzt wird, ist eine Wärmeabfuhr aus der Wirbelschicht erforderlich. Diese Wärmeabfuhr kann durch Kühlflächen im Wirbelschichtreaktor oder durch einen Umlaufkühler erfolgen. Dieser Umlaufkühler ist ein separater Wirbelschichtkühler mit stationärer Wirbelschicht, in den der im Rückführzyklon abgeschiedene Feststoff oder ein Teil dieses Feststoffes eingeleitet wird und in den sauerstoffhaltige Gase als Fluidisierungsgas eingeleitet werden. In der Wirbelschicht sind Kühlregister angeordnet, die z. B. von Wasser durchflossen werden. Der gekühlte Feststoff oder ein Teil des gekühlten Feststoffes wird in den Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht zurückgeführt. Das erwärmte Fluidisierungsgas kann als Sekundärgas in den Wirbelschichtreaktor der zirkulierenden Wirbelschicht eingeleitet werden. Die Wärmeabfuhr oder ein Teil der erforderlichen Wärmeabfuhr kann auch durch Aufgabe des Konzentrates in Form einer wäßrigen Suspension in den Wirbelschichtreaktor erfol-

gen. Durch die Austrittsgeschwindigkeit des Fluidisierungsgases wird vor allem für das rezirkulierte Grobkorn ein gewisser Mahleffekt im unteren Teil des Wirbelschichtreaktors erzielt. Dieser Mahleffekt reißt die teilweise dichten Eisenoxid-Deckschichten auf der Kornoberfläche und im äußeren Porenbereich der Körner auf und sorgt für eine exzellente Laugbarkeit. Die Körnung wird dabei gleichzeitig verfeinert von z. B. 50% < 35 µm auf 65% < 35 µm.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß die Temperatur im unteren Teil der Wirbelschicht im Reaktor 4 bis 12°C höher eingestellt wird als im oberen Teil der Wirbelschicht. In diesem Bereich wird ein besonders gutes Verhältnis von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 im ausgetragenen Röstgut erzielt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß das Fluidisierungsgas mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 100 m/sec in den Reaktor eingeleitet wird. In diesem Bereich wird ein guter Mahleffekt mit relativ geringem Aufwand erzielt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß ein Schwefel-bindendes Material in den Reaktor zugegeben wird, und die Menge so eingestellt wird, daß der Schwefelgehalt des Golderzes überwiegend abgebunden wird. Als Schwefel-bindendes Material können Ca-haltige Materialien, wie Kalkstein, CaO und Dolomit, eingesetzt werden. Ein Teil des Entschwefelungsmittels kann auch in der Gangart des Erzes vorhanden sein. Das gebildete SO_2 wird von dem Schwefel-bindenden Material überwiegend als Ca-Sulfat/Sulfit gebunden, wobei der Sulfit-Anteil gering ist. Wenn gleichzeitig eine überwiegende Abbindung des SO_2 durch das Ca-haltige Material und eine gute Laugbarkeit erzielt werden sollen, wird die Temperatur vorzugsweise im Bereich von 650 bis 750°C und insbesondere im Bereich von 650 bis 700°C gehalten. Diese Temperaturbereiche stellen den optimalen Bereich im Hinblick auf eine gemeinsame Abbindung des SO_2 und eine gute Laugbarkeit des Röstgutes dar. Durch die Sulfatbildung wird gleichzeitig ein Teil der für die Reaktion erforderlichen Wärme erzeugt.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß das Schwefel-bindende Material in einer Menge zugegeben wird, die über die zur Abbindung des Schwefels erforderliche Menge hinausgeht, und der Überschuß überwiegend zu CaO umgesetzt wird. Auf diese Weise kann das für die Einstellung des pH-Wertes bei der Cyanidlaugung erforderliche CaO in günstiger Weise hergestellt werden, so daß der weitere Zusatz von CaO zur pH-Einstellung bei der nachfolgenden Cyanidlaugung weitgehend reduziert oder vollständig überflüssig wird.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß zusätzlicher Brennstoff in die Wirbelschicht eingeleitet wird. Es können feste, gasförmige oder flüssige Brennstoffe in die Wirbelschicht eingeleitet werden. Dadurch ist auch die Röstung von Golderzen in wirtschaftlicher Weise möglich, deren Gehalt an Schwefel und/oder Kohlenstoff nicht zur Deckung der erforderlichen Wärmemenge ausreicht.

Eine vorzugsweise Ausgestaltung besteht darin, daß Schwefel-bindendes Material vor dem Einsatz in den Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht in einer separaten Wirbelschicht kalziniert wird und das kalzinierte Produkt im heißen Zustand in den Reaktor eingesetzt wird. Die separate Wirbelschicht kann ebenfalls als zirkulierende Wirbelschicht oder als klassische Wirbelschicht ausgebildet sein. Diese Ausführung ist insbeson-

dere von Vorteil, wenn billiges Erdgas zur Verfügung steht, welches jedoch wegen seines hohen Zündpunktes von mindestens 670°C und des schlechten Ausbrandes bei den relativ niedrigen Rösttemperaturen nicht in die zirkulierende Wirbelschicht einzusetzen ist. In einem solchen Fall wird ein Teil oder die Gesamtmenge des für die SO₂-Bindung und/oder pH-Einstellung erforderlichen CaO in der separaten Wirbelschicht unter Verwendung von Erdgas als Brennstoff bei z. B. 950°C durch Kalzination erzeugt und heiß in den Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht aufgegeben. Dadurch steht bei der Röstung zusätzlich die volle Sulfatisierungswärme des CaO zur Verfügung, die in der Regel für einen autothermen Röstbetrieb ausreicht. Die im Hinblick auf die Wärmeenergie optimale Kombination besteht darin, eine CaCO₃-Spaltung in der separaten Wirbelschicht und in der zirkulierenden Wirbelschicht der Röstung in der Weise auszuführen, daß nur so viel CaCO₃ in der separaten Wirbelschicht gespalten wird, daß die zirkulierende Wirbelschicht der Röstung gerade autotherm verläuft.

Die Erfindung wird anhand eines Beispiels und einer Figur näher erläutert.

In Bild 1 fördert die Dosierpumpe (1) das zu behandelnde Material in den Verteilertopf (2). Durch Falleitungen (3) wird die Konzentrataufschlammung gleichmäßig in den unteren Bereich des Reaktors (4) der zirkulierenden Wirbelschicht eingetragen. Atmosphärische Luft wird als Oxidations- und Fluidisierungsgas durch das Gebläse (5) in den Windkasten (6) des Reaktors (4) gefördert und strömt von dort durch den Anströmboden (7). Die aus dem Reaktor (4) ausgetragene Suspension aus oxidiertem Feststoff (Röstgut) und Röstgas wird in den Rückführzyklon (8) der zirkulierenden Wirbelschicht geleitet, dort weitgehend vom Feststoff befreit, und der abgeschiedene Feststoff über die Rückführleitung (9) und den Tauchtopf (10) in den Reaktor (4) zurückgeführt. Aus dem Tauchtopf (10) wird durch die Austragsleitung (11) kontinuierlich Röstgut abgezogen. Das aus dem Rückführzyklon (8) austretende, staubbeladene Röstgas wird durch die Gasleitung (12) zur Kühlung, Entstaubung und Weiterbehandlung weitergeleitet. Über das Regelventil (13) erfolgt eine dosierte Zugabe von Wasser in die aufzugebende Konzentrataufschlammung. Der Reaktor (4) hat — gemessen vom Anströmboden (7) — eine Höhe von 25 m und die Höhe der Aufgabe durch die Falleitungen (3) beträgt 4 m.

Beispiel

Es wird ein refraktäres Pyriterkonzentrat mit einem Goldgehalt von 40 g/t und 33,3% Sulfidschwefel eingesetzt, der als Pyrit vorliegt. Die Korngröße beträgt $d_{50} = 30 \mu\text{m}$ und $100\% < 200 \mu\text{m}$. Es werden 24 000 kg/h Konzentrat in wäßriger Aufschlammung mit 70% Feststoffgehalt durch die Falleitungen (3) in den Reaktor (4) aufgegeben. In den Windkasten (6) werden 37 000 Nm³/h Luft mit einer Temperatur von 60°C und einem Druck von 1,2 bar eingeleitet. Die Luft strömt mit einer Geschwindigkeit von 60 m/sec durch die Öffnungen des Anströmbodens (7). Die Temperatur im unteren Teil des Reaktors beträgt 650°C und im oberen Teil 642°C. Die eingeblasene Luftmenge wird so geregelt, daß sich eine nahe-stöchiometrische Verbrennung ergibt. Der Sauerstoffgehalt im oberen Teil des Reaktors beträgt 0,5%. Das durch die Austragsleitung (11) ausgetragene Röstgut hat ein Verhältnis von Fe₂O₃ zu Fe₃O₄ = 4 : 1. Der Sulfid-Schwefelgehalt beträgt 0,2%.

Bei der Weiterverarbeitung wird eine Goldausbeute von 95% erzielt. Das Röstgas in Leitung (12) hat einen Gehalt an SO₂ von 14,8% und einen Sauerstoffgehalt von < 0,5%.

die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß durch den Mahleffekt die Bildung von Eisenoxid-Deckschichten auf den Körnern weitgehend vermieden wird, ein genaues und optimales Verhältnis von Fe₃O₄ zu Fe₂O₃ im Röstgut eingestellt werden kann, eine weitgehende Verbrennung von Schwefel und Kohlenstoff erfolgt und damit ein Röstgut mit sehr guten Laugungseigenschaften erzielt wird. Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Erzes können sofort erkannt werden und der vorgegebene Temperaturunterschied im Reaktor durch Korrektur der eingeblasenen Sauerstoffmenge wiederhergestellt werden. Außerdem kann beim Zusatz von Schwefel-bindenden Mitteln der SO₂-Gehalt im Abgas auf so niedrige Werte gesenkt werden, daß die Nachschaltung einer Schwefelsäureanlage vermieden werden kann.

Patentsprüche

1. Verfahren zum Rösten von refraktären Golderzen mittels sauerstoffhaltiger Gase in einer Wirbelschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Golderze in einer zirkulierenden Wirbelschicht bei Temperaturen von 500 bis 750°C geröstet werden, die Temperatur im unteren Teil der Wirbelschicht im Reaktor (4) bis 30°C höher eingestellt wird als im oberen Teil der Wirbelschicht, und das Fluidisierungsgas mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 200 m/sec in den Reaktor eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im unteren Teil der Wirbelschicht im Reaktor (4) bis 12°C höher eingestellt wird als im oberen Teil der Wirbelschicht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluidisierungsgas mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 100 m/sec in den Reaktor eingeleitet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schwefel-bindendes Material in den Reaktor zugegeben wird, und die Menge so eingestellt wird, daß der Schwefelgehalt des Golderzes überwiegend abgebunden wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Schwefel-bindende Material in einer Menge zugegeben wird, die über die zur Abbindung des Schwefels erforderliche Menge hinausgeht, und der Überschuß überwiegend zu CaO umgesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlicher Brennstoff in die Wirbelschicht eingeleitet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefel-bindendes Material vor dem Einsatz in den Reaktor der zirkulierenden Wirbelschicht in einer separaten Wirbelschicht kalziniert wird, und das kalzinierte Produkt im heißen Zustand in den Reaktor eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

– Leerseite –

Bild 1

